

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1/7/1
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012017263

WPI Acc No: 1998-434173/199837

Coating compsn. with good weatherability - comprising organosilane compound, their hydrolysate or partial condensates, particles and/or sol of semiconductor with photocatalytic function and polysilyl compound

Patent Assignee: NIPPON GOSEI GOMU KK (JAPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10183062	A	19980707	JP 97179166	A	19970620	199837 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96303499 A 19961030

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10183062	A	19		C09D-183/04	

Abstract (Basic): JP 10183062 A

A compsn. for coating comprises: (A) at least one of organosilanes of formula $(R1)_nSi(OR2)_{4-n}$ (I), their hydrolysates and their partly condensates; (B) particles and/or sol of a semiconductor having photocatalytic function; and (C) a polymer having silyl having Si atom bound to a hydrolysable gp. and/or hydroxyl at the molecular end and/or the side chain. R1 = 1-8C monovalent organic gp.; R2 = 1-5C alkyl, 1-6C acyl; and n = an integer of 0- 2.

USE - The coating compsn. can be suitably applied to wide variety of articles including plastic film, wood, paper glass etc.

ADVANTAGE - The coating compsn. is excellent in storing stability and gives a film closely adhered to an adherend, having high hardness, improved weatherability, alkali resistance, resistance to organic chemicals, moisture resistance, water proof and soil resistance

Dwg. 0/0

Derwent Class: A26; A82; G02

International Patent Class (Main): C09D-183/04

International Patent Class (Additional): C09D-005/00; C09D-007/12;
C09D-201/10

USSN: 09/806,275

Atty Docket No.: 001920-0060-999

Reference: AA

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-183062

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int.Cl.^{*}
C 0 9 D 183/04
5/00
7/12
201/10

識別記号

F I
C 0 9 D 183/04
5/00
7/12
201/10

L
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平9-179166
(22)出願日 平成9年(1997)6月20日
(31)優先権主張番号 特願平8-303498
(32)優先日 平8(1996)10月30日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 鎌木 遼生子
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(72)発明者 阪上 優規
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内
(74)代理人 井理士 福沢 優明

(54)【発明の名称】 コーティング用組成物

(57)【要約】

【課題】 特定のオルガノシラン成分と光触媒能を有する半導体成分とを含有し、特に保存安定性が優れ、かつ塗膜性能のバランスに優れたコーティング用組成物を提供する。

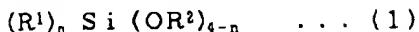
【解決手段】 組成物は、(A)メチルトリメトキシランに代表されるオルガノシランおよび該オルガノシランの加水分解物または部分縮合物の群から選ばれる1種以上、(B)光触媒能を有する半導体の粉体および/またはゾル、並びに(C)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体を含有する。

(2)

特開平10-183062

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～2の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの部分縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、(B) 光触媒能を有する半導体の粉体および/またはゾル、並びに(C) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コーティング用組成物に関し、さらに詳しくは、光触媒能を有する半導体成分を含有するオルガノシラン系コーティング用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 オルガノシラン系コーティング材は、耐候(光)性、耐汚染性等に優れたメンテナンスフリーのコーティング材として技術開発が進められているが、このようなオルガノシラン系コーティング材に対する要求性能はますます厳しくなっており、近年では塗膜外観、密着性、耐候性、耐熱性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐絶縁性、耐摩耗性、耐汚染性等に優れ、硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング材が求められている。特に耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められており、例えば親水性物質や水溶性物質を添加する方法が提案されているが、このような方法では、親水性物質や水溶性物質が次第に光により劣化したり、水により洗い流されたりして、塗膜表面の親水性を十分なレベルに長期にわたり持続することが困難であった。また近年、光触媒成分を配合したコーティング用組成物が数多く提案されており、その例として、チタン酸化物、加水分解性珪素化合物(アルキルシリケートまたはハロゲン化珪素)の加水分解物、および溶媒(水またはアルコール)からなる光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物(特開平8-164334公報)、少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、少なくとも2個のアルコキシ基を有するチタン化合物またはジルコニウム化合物、およびグアニジル基を有するアルコキシランおよび/またはポリシロキサンで処理された酸化チタン等の親水性無機粉末からなる、抗菌防黴性を付与するための表面処理組成物(特開平8-176527公報)のほか、テトラアルコキシラン20～200重量部、トリアルコキシラン100重量部およびジアルコキシラン0～60重量部を原料とし、該原料から調整されるポ

リスチレン換算重量平均分子量が900以上の無機塗料と光触媒機能を有する粉末との混合液から得られる塗膜を酸またはアルカリで処理する無機塗膜の形成方法(特開平8-259891公報)等が知られている。しかしながら、これらの塗膜形成用の組成物や混合液は、本質的に光触媒成分あるいはグアニジル基を有するアルコキシランおよび/またはポリシロキサン成分に基づく抗菌・防黴・脱臭や有害物質の分解を意図したものであり、これらの作用に加えて、オルガノシラン系コーティング材に求められる硬度、密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐汚染性等を含めた塗膜性能が総合的に検討されていない。一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコーティング用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイドシリカの分散液およびシリコーン変性アクリル樹脂を配合した組成物(特開昭60-135465号公報)、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(特開昭64-1769号公報)、オルガノシランの縮合物、コロイド状アルミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(米国特許第4,904,721号明細書)等が提案されている。しかしながら、前記特開昭60-135465号公報および米国特許第4,904,721号明細書に記載されている組成物から得られる塗膜は、長時間の紫外線照射により光沢が低下するという欠点がある。また、前記特開昭64-1769号公報に記載されている組成物は、保存安定性が充分ではなく、固体分濃度を高くすると短期間でゲル化し易いという問題を有している。さらに、本出願人は既に、オルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物、加水分解性および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するビニル系樹脂、金属キレート化合物並びに β -ジケトン類および/または β -ケトエスエル類を含有するコーティング用組成物(特開平5-345877号公報)を提案しており、該組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている前記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能についても、さらなる改善が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術における前記問題点を背景になされたものであり、その課題は、特定のオルガノシラン成分と光触媒能を有する半導体成分とを含有し、特に保存安定性が優れ、かつ密着性、耐候性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐汚染性等にも優れ、しかも硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング用組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 下記一

(3)

特開平10-183062

般式(1)

 $(R^1)_n Si(OR^2)_{4-n} \dots (1)$

(式中、 R^1 は炭素数1～8の1価の有機基を示し、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 n は0～2の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの部分縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、(B) 光触媒能を有する半導体の粉体および/またはゾル、並びに(C) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体を含有することを特徴とするコーティング用組成物、からなる。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明のコーティング用組成物を構成する各成分について、順次説明する。

【0006】(A) 成分

本発明における(A) 成分は、前記一般式(1)で表されるオルガノシラン(以下、「オルガノシラン(1)」)という。)、オルガノシラン(1)の加水分解物およびオルガノシラン(1)の部分縮合物の群から選ばれる少なくとも1種からなり、本発明のコーティング用組成物において主たる結合剤として作用するものである。一般式(1)において、 R^1 の炭素数1～8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、アシル基、グリシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレア基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基等のほか、これらの基の置換誘導体等を挙げることができる。 R^1 の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカブト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレア基、アンモニウム塩基等を挙げることができる。但し、これらの置換誘導体からなる R^1 の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中に複数存在する R^1 は、相互に同一でも異なってもよい。また、 R^2 の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-ペニチル基等を挙げることができ、炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、ブロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カブロイル基等を挙げができる。一般式(1)中に複数存在する R^2 は、相互に同一でも異なってもよい。

【0007】このようなオルガノシラン(1)の具体例

としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラ-i-ブロボキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、i-ブロピルトリメトキシシラン、i-ブロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペニチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘブチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロブロピルトリメトキシシラン、3-クロロブロピルトリエトキシシラン、3, 3-トリフロロブロピルトリメトキシシラン、3, 3-トリフロロブロピルトリエトキシシラン、3-アミノブロピルトリメトキシシラン、3-アミノブロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカブトブロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトブロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートブロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートブロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレアブロピルトリメトキシシラン、3-ウレアブロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-ブロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペニチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジメトキシシラン、

(4)

特開平10-183062

ジーニークロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシラン、トリメチルアセチルオキシシラン等を挙げることができる。これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、またトリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、またジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。本発明において、オルガノシラン（1）としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいはトリアルコキシシラン80モル%以上とジアルコキシシラン20モル%未満との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

【0008】オルガノシラン（1）は、そのまま、あるいは加水分解物および/または部分縮合物として使用される。オルガノシラン（1）を加水分解物および/または部分縮合物として使用する場合は、予め加水分解・部分縮合させて（A）成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン（1）を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン（1）を加水分解・部分縮合させて、（A）成分とすることが好ましい。（A）成分が部分縮合物として使用されるとき、該部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「M_w」といふ。）は、好ましくは800～100,000、さらに好ましくは1,000～50,000である。また、（A）成分の市販品には、三菱化学（株）製のMKCシリケート、多摩化学（株）製のシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン（株）製のシリコンレジン、日本ユニカ（株）製のシリコンオリゴマー等があり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。本発明において、（A）成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0009】（B）成分

本発明における（B）成分は、光触媒能を有する半導体の粉体および/またはゾルからなる。光触媒能を有する半導体としては、例えば、TiO₂、TiO₃、SrTiO₃、FeTiO₃、WO₃、SnO₂、Bi₂O₃、In₂O₃、ZnO、Fe₂O₃、RuO₂、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO₃、MoS₂、LaRhO₃、GaN、CdP、ZnS、ZnSe、ZnTe、Nb₂O₅、ZrO₂、InP、GaAsP、InGaAlP、AlGaAs、PbS、InAs、PbSe、InSb等を挙げることができる。

き、好ましくはTiO₂、ZnOである。本発明においては、（B）成分の光触媒能により、微弱な光によっても短時間で塗膜表面が親水性化され、その結果他の塗膜性能を実質的に損なうことなく、塗膜の耐汚染性を著しく改善できることが明らかとなった。しかも、本発明のコーティング用組成物から得られる塗膜中では、（B）成分が前記（A）成分等と共結合しており、塗膜の親水性、耐汚染性が長期にわたり持続される。

【0010】（B）成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系ゾル、イソプロピルアルコール等の極性溶媒やトルエン等の非極性溶媒に分散した溶媒系ゾルの3種類がある。溶媒系ゾルの場合、半導体の分散性によっては、さらに水や溶媒で希釈して用いてもよい。これらの存在形態における半導体の平均粒子径は、光触媒能の観点では小さいほど好ましい。この場合、半導体の平均粒子径が0.1～0.5μmであると、半導体の光陰べき作用により塗膜が不透明となり、また0.05～0.1μmであると、塗膜が半透明となり、さらに0.05μm以下であると、塗膜が透明となり、半導体の平均粒子径は、コーティング用組成物の用途に応じて適宜選択することができる。（B）成分が水系ゾルあるいは溶媒系ゾルである場合の固形分濃度は、50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは40重量%以下である。（B）成分を組成物中に配合する方法としては、前記（A）成分と後述する（C）～（G）成分等からなる組成物の調製後に添加してもよく、あるいは該組成物の調製時に添加して、（B）成分の存在下で（A）成分等を加水分解・部分縮合させることもできる。（B）成分を組成物の調製時に添加すると、（B）成分中の半導体化合物を（A）成分等と共結合させることができ、得られる塗膜の長期耐久性が改善される。また、（B）成分が水系ゾルである場合は、組成物の調製時に添加するのが好ましく、さらに後述する（F）成分の配合により系内の粘性が上昇する場合にも、（B）成分を組成物の調製時に添加する方が好ましい。さらに、本発明のコーティング用組成物が着色成分を含有するエナメルとして用いられる場合は、（B）成分を組成物に添加したのち調色を行なってもよく、また（B）成分と着色成分とを同時に組成物に添加してもよい。本発明において、（B）成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。（B）成分の使用量は、（A）成分におけるオルガノシラン（1）100重量部に対して、固形分で、通常、1～500重量部、好ましくは5～400重量部である。

【0011】（C）成分

本発明における（C）成分は、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基（以下、「特定シリル基」という。）を重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体からなる。このような（C）成分は、本発明のコーティング用組成物から得

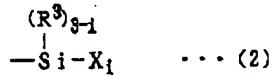
(5)

特開平10-183062

られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が前記(A)成分および(B)成分と共に縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。(C)成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子の量に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対して、通常、0.001~20重量%である。特定シリル基は、好ましくは下記一般式(2)

【0012】

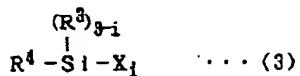
【化1】



【0013】(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基等の加水分解性基または水酸基を示し、R³は水素原子、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のアラルキル基を示し、iは1~3の整数である。)で表される。(C)成分としては、例えば、(イ)前記一般式(2)に対応するヒドロシラン化合物(以下、「ヒドロシラン化合物(イ)」といふ。)を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体(以下、「不飽和ビニル系重合体」という。)中の該炭素-炭素二重結合に付加反応させる方法、(ロ)下記一般式(3)

【0014】

【化2】



【0015】(式中、X、R³、iは一般式(2)におけるそれぞれX、R³、iと同義であり、R⁴は重合性二重結合を有する有機基を示す。)で表されるシラン化合物(以下、「不飽和シラン化合物(ロ)」といふ。)と、他のビニル系単量体とを共重合する方法等により製造されるものを挙げることができる。前記(イ)の方法に使用されるヒドロシラン化合物(イ)としては、例えば、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシラン等のハロゲン化シラン類;メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等のアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン等アシロキシシラン類;メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル、アミノキシシラン等のアミノキシシラン類等を挙げることができる。これらのヒドロシラン化合物(イ)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記(イ)の方法に使用される不飽和ビニル系重合体は、水酸基を有する重合体以外であれば特に限定されず、例えば、下記

(イ-1)や(イ-2)の方法あるいはこれらの組み合わせ等によって製造することができる。即ち、

(イ-1)官能基(以下、「官能基(α)」)という。)を有するビニル系単量体を(共)重合したのち、該

(共)重合体中の官能基(i)に、該官能基(α)と反応しうる官能基(以下、「官能基(β)」)といふ。)と炭素-炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の側鎖に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造することができる。

(イ-2)官能基(α)を有するラジカル重合開始剤

(例えば4,4-アゾビス-4-シアノ吉草酸等)を使用し、あるいはラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に官能基(α)を有する化合物(例えば4,4-アゾビス-4-シアノ吉草酸とジチオグリコール酸等)を使用して、ビニル系単量体を(共)重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する官能基(α)を有する(共)重合体を合成したのち、該(共)重合体中の官能基(α)に、官能基(β)と炭素-炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造することができる。

(イ-1)および(イ-2)の方法における官能基

(α)と官能基(β)との反応の例としては、カルボキシル基と水酸基とのエステル化反応、カルボン酸無水物基と水酸基との開環エステル化反応、カルボキシル基とエポキシ基とのエステル化反応、カルボキシル基とアミノ基とのアミド化反応、カルボン酸無水物基とアミノ基との開環アミド化反応、エポキシ基とアミノ基との開環付加反応、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応や、これらの反応の組み合わせ等を挙げることができる。

【0016】官能基(α)を有するビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸;無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物;2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリラミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニル系単量体;2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテル、N,N-ジメチルアミノ(メタ)アクリラミド、N,N-ジエチルアミノ(メ

(6)

特開平10-183062

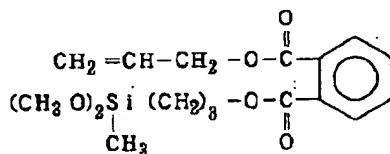
タ) アクリルアミド等のアミノ基含有ビニル系单量体；
 1, 1, 1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド等のアミノ基含有ビニル系单量体、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有ビニル系单量体等を挙げることができる。これらの官能基(α)を有するビニル系单量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】官能基(α)を有するビニル系单量体と共重合させる他のビニル系单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロピル、(メタ)アクリル酸i-ブロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、イタコン酸ジアミド、α-エチルアクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アロビオン酸ビニル等を挙げることができる。これらの他のビニル系单量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。官能基(β)と炭素・炭素二重結合とを有する不饱和化合物としては、例えば、官能基(α)を有するビニル系单量体と同様のビニル系单量体や、前記水酸基含有ビニル系单量体とジイソシアネート化合物とを等モルで反応させることにより得られるイソシアネート基含有不饱和化合物等を挙げることができる。

【0018】また、前記(口)の方法に使用される不饱和シラン化合物(口)の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

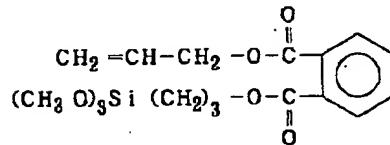
$\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、
 【0019】

【化3】



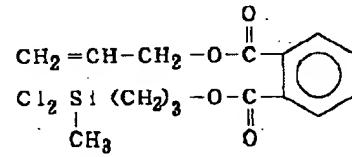
【0020】

【化4】



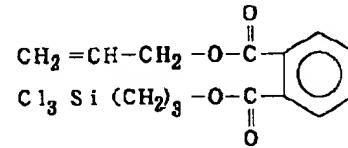
【0021】

【化5】



【0022】

【化6】



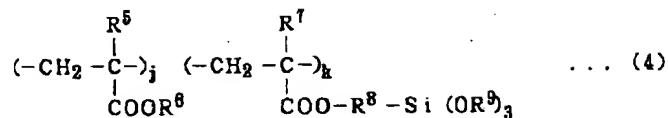
【0023】等を挙げることができる。これらの不饱和シラン化合物(口)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、不饱和シラン化合物(口)と共重合させる他のビニル系单量体としては、例えば、前記(イ-1)の方法について例示した官能基(α)を有するビニル系单量体や他のビニル系单量体等の1種以上を挙げができる。以上のようにして得られる(C)成分の好ましい例を、より具体的に示すと、下記一般式(4)

【0024】

【化7】

(7)

特開平10-183062



【0025】(式中、R⁵ は水素原子またはメチル基を示し、R⁶ はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基を示し、R⁷ はR⁵ と同義であり、R⁸ はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1～4のアルキレン基を示し、R⁹ はR⁶ と同義であり、j およびk は各繰返し単位の数を示し、k / (j + k) = 0.01～0.4、好ましくは0.02～0.2である。) で表されるトリアルコキシリル基含有(メタ)アクリレート系共重合体を挙げることができる。

【0026】また、(C)成分の他の具体例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シリル基含有ポリエステル樹脂、特定シリル基含有フッ素樹脂等を挙げることができる。前記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル、脂肪族ポリグリシジルエステル等のエポキシ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、ビニルシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類等を反応させることにより製造することができる。また、前記特定シリル基含有ポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカルボキシル基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類等を反応させることにより製造することができる。また、前記特定シリル基含有フッ素樹脂は、例えば、フッ化エチレン等の(共)重合体中に含有されるカルボキシル基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類等を反応させることにより製造することができる。

【0027】(C)成分のポリスチレン換算数平均分子量(以下、「M_n」といふ。)は、好ましくは2,000～100,000、さらに好ましくは4,000～50,000である。本発明において、(C)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における(C)成分の使用量は、(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、2～900重量部、好ましくは10～400重量部、さらに好ましくは20～200重量部である。この場合、(C)成分の使用量が2重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性が低下する傾向があり、一方900重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

【0028】さらに、本発明のコーティング用組成物に

は、下記する(D)～(G)成分を配合することができる。

(D)成分

(D)成分は、水および/または有機溶剤からなる。本発明のコーティング用組成物は、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を必須とし、場合により、後述する(E)～(G)成分等を含有するものであるが、通常、組成物を調製する際に、水が、オルガノシラン(1)や(C)成分を加水分解・部分縮合反応させ、あるいは粒子状成分を分散させるために添加される。本発明における水の使用量は、(A)成分におけるオルガノシラン(1)1モルに対して、通常、0.5～3モル、好ましくは0.7～2モル程度である。

【0029】また、前記有機溶剤は、主として(A)成分、(B)成分、(C)成分、(E)～(G)成分等を均一に混合させ、組成物の全固体分濃度を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用できるようにし、かつ組成物の分散安定性および保存安定性をさらに向上させるために使用される。このような有機溶剤としては、前記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等の1種類以上を挙げることができる。これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等を挙げることができる。また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等を、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等を、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明のコーティング用組成物の全固体分濃度は、好ましくは50重量%以下であり、使用目的に応じて適宜調整される。例えば、薄膜形成基材への含浸を目的とするときには、通常、5～30重量%であり、また厚膜形成を目的で使用するときには、通常、20～50重量%、好ましくは30～45重量%である。組成物の全固体分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下す

(8)

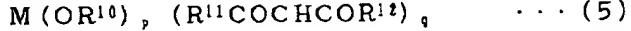
特開平10-183062

る傾向がある。

〔0030〕(E)成分

(E) 成分は、(A) 成分、(C) 成分等の加水分解・縮合反応を促進する触媒である。本発明においては、

(E) 成分を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期耐久性等に優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。このような(E)成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物（以下、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という。）が好ましい。(E)成分のうち、酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、ロートルエンスルホン酸、フタル酸等を挙げることができ、好ましくは酢酸である。また、アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができ、好ましくは水酸化ナトリウムである。また、塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩等を挙げができる。また、アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ



(式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、R¹⁰およびR¹¹は、それぞれ独立にエチル基、n-アプロビル基、i-アプロビル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、R¹²は、R¹⁰およびR¹¹と同様の炭素数1～6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-アプロボキシ基、i-アプロボキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等の炭素数1～16のアルコキシル基を示し、pおよびqは0～4の整数で、(p+q)=(Mの原子価)である。)

【0032】有機金属化合物（5）の具体例としては、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（*n*-アロビルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物；テトラ-*i*-ブロボキシチタニウム、ジ-*i*-ブロボキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジ-*i*-ブロボキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム

エチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ビペリジン、ビペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等を挙げることができ、好ましくは3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシランである。

【0031】また、有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(5)で表される化合物(以下、「有機金属化合物(5)」)と/or、同一の錫原子に結合した炭素数1～10のアルキル基を1～2個有する4価錫の有機金属化合物(以下、「有機錫化合物」といいう。)、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物等を挙げることができる。

ム、ジ-*i*-プロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタニウム等の有機チタン化合物; トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ-エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ-アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ-ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ-ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等の有機アルミニウム化合物等を挙げることができる。これらの有機金属化合物(5)およびその部分加水分解物のうち、トリ-*n*-ブトキシ-エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ-ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ-エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

【0033】また、有機錫化合物の具体例としては、
 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$

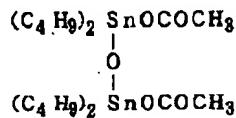
(9)

特開平10-183062

$(C_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCO$
 $OC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHC$
 $OOC_{16}H_{33})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CH$
 $COOC_{17}H_{35})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CH$
 $COOC_{18}H_{37})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CH$
 $COOC_{20}H_{41})_2$ 、

【0034】

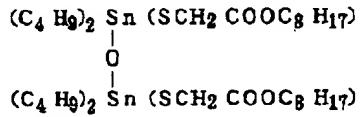
【化8】



【0035】 $(C_4H_9)Sn(OCOC_{11}H_{23})_3$ 、 $(C_4H_9)Sn(OCONa)_3$ 等のカルボン酸型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、 $(C_4H_9)Sn(SCOCH=CHCOOC_8H_{17})_3$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCOCH=CHCOOC_8H_{17})_3$ 、

【0036】

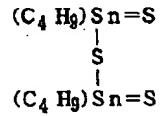
【化9】



【0037】等のメルカブチド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

【0038】

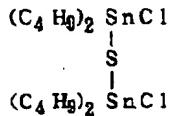
【化10】



【0039】等のスルフィド型有機錫化合物； $(C_4H_9)SnCl_3$ 、 $(C_4H_9)_2SnCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ 、

【0040】

【化11】



【0041】等のクロライド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 等の有機錫オキサイドや、これらの有機錫オキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオ

クチル等のエステル化合物との反応生成物等を挙げることができる。(E)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遮延剤と混合して使用することもできる。(E)成分は、コーティング用組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階でコーティング用組成物に配合してもよく、さらにはコーティング用組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

(E)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、前記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、0~100重量部、好ましくは0.01~80重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部であり、有機金属化合物等の場合、前記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、0~100重量部、好ましくは0.1~80重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。この場合、(E)成分の使用量が100重量部を超えると、組成物の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

【0042】(F)成分

(F)成分は、下記一般式(6)

 $R^{11}COCH_2COR^{12} \cdots \cdots (6)$

(式中、 R^{11} および R^{12} は、有機金属化合物(5)における前記各一般式のそれぞれ R^{11} および R^{12} と同義である。)で表される β -ジケトン類および/または β -ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物およびオキシアルデヒド化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる。このような(F)成分は、特に、前記(E)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。(F)成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。即ち、(F)成分が前記有機金属化合物等の金属原子に配位することにより、該有機金属化合物等による前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の共総合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと考えられる。(F)成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、ヘキサン-2,4-ジオン、ヘプタン-2,4-ジオン、ヘプタン-3,5-ジオン、オクタン-2,4-ジオン、ノナン-2,4-ジオン、5-メチルヘキサン-2,4-ジオン、マロニ酸、しゅう酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2,2-ビビリジン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒド

等を挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。(F)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(F)成分の使用量は、前記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、(F)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不十分となる傾向がある。

【0043】(G)成分

(G)成分は、前記(B)成分以外の無機化合物の粉体および/またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。(G)成分をなす化合物の具体例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Sb_2O_5 、 Si_3N_4 、 $\text{Sn}-\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}-\text{In}_2\text{O}_3$ 、 MgF_2 、 CeF_3 、 CeO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 BeO 、 SiC 、 AlN 、 Al_2O_3 、 Fe 、 Fe_2O_3 、 Co 、 $\text{Co}-\text{FeO}_1$ 、 CrO_2 、 Fe_2N 、 Ba フェライト、 SmCO_5 、 YCO_5 、 CeCO_5 、 PrCO_5 、 Sm_2CO_17 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 ZrO_2 、 Al_4O_3 、 AlN 、 SiC 、 $\alpha-\text{Si}$ 、 Si_3N_4 、 CoO 、 $\text{Sb}-\text{SnO}_2$ 、 Sb_2O_5 、 MnO_2 、 MnB 、 Co_3O_4 、 Co_3B 、 LiTaO_3 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、 BeAl_2O_4 、 ZrSiO_4 、 ZnSb 、 PbTe 、 GeSi 、 FeSi_2 、 CrSi_2 、 CoSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 Mg_2Si 、 $\beta-\text{B}$ 、 BaC 、 B 、 P 、 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 Ru_2Si_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 Al_2TiO_5 、 Zn_2SiO_4 、 Zr_2SiO_4 、 $2\text{MgO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ 、 Mg フェライト、 Ni フェライト、 $\text{Ni}-\text{Zn}$ フェライト、 Li フェライト、 Sr フェライト等を挙げることができる。(G)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアルコール等の極性溶媒やトルエン等の非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。(G)成分が水系のゾルもしくはコロイドおよび溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合の固形分濃度は、40重量%以下が好ましい。(G)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(G)成分を組成物中に配合する方法としては、コーティング用組成物の調製後に添加してもよく、あるいはコーティング用組成物の調製時に添加して、(G)成分を、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分等と共に加水分解・部分縮合させてもよい。(G)成分の使用量は、前記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、固形分で、通常、0~500重量

部、好ましくは0.1~400重量部である。

【0044】他の添加剤

また、本発明のコーティング用組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化等のために、別途充填材を添加・分散させることもできる。このような充填材としては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、金属あるいは合金、並びにこれらの金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物等を挙げができる。前記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ペントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、シンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タンクステン白、鉛亜鉛華、パンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウイスカ、二硫化モリブデン等を挙げができる。これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

【0045】さらに、本発明のコーティング用組成物には、所望により、オルトキ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシラン等の公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリん酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコール等の分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシアロピルメチルセルロース等のセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩等の増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素

(11)

特開平10-183062

化ほう素ナトリウム、カルシウムアシド等の無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジン等のヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物等の有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料等の他の添加剤を配合することもできる。また、コーティング用組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、ふつ素系のレベリング剤（商品名、以下同様）としては、例えば、ビーエムヘミー（BM-CHEMIE）社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）のFCシリーズ；東邦化学（株）のフルオナールTFシリーズ等を挙げることができ、シリコーン系のレベリング剤としては、例えば、ビックケミー社のB Y Kシリーズ；シュメグマン（Sshmegmann）社のSshmeggoシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88等を挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業（株）のカーフィノール；花王（株）のエマルゲン、ホモゲノール等を挙げることができる。このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、全コーティング用組成物に対して、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.02～3重量%である。レベリング剤を配合する方法としては、コーティング用組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階でコーティング用組成物に配合してもよく、さらにはコーティング用組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

【0046】本発明のコーティング用組成物を調製するに際しては、（E）成分と（F）成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、（E）成分と（F）成分とを使用する場合は、好ましくは、（A）～（F）成分のうち（F）成分を除いた混合物を得たのち、これに（F）成分を添加する方法が採用される。コーティング用組成物の調製法の具体例としては、下記①～④の方法等を挙げることができる。

- ① (A) 成分を構成するオルガノシラン（1）、
(B) 成分、(C) 成分、(E) 成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行ったのち、(F) 成分を添加する方法。
- ② (A) 成分を構成するオルガノシラン（1）、
(B) 成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行い、次いで(C) 成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(F) 成分を添加する方法。
- ③ (A) 成分を構成するオルガノシラン（1）、
(B) 成分、(E) 成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行い、次いで(C) 成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(F) 成分を添加する方法。
- ④ (A) 成分を構成するオルガノシラン（1）の一部、(B) 成分、(C) 成分、(E) 成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行い、次いでオルガノシラン（1）の残部を添加して、さらに加水分解・部分縮合反応を行なったのち、(F) 成分を添加する方法。また、本発明のコーティング用組成物は、場合により、(B) 成分を除いた各成分を用いて前記①、②、③あるいは④の方法を実施したのち、(B) 成分を添加する方法によっても調製することができる。なお、本発明においては、(A)～(F) 成分以外の成分は、組成物を調整する適宜の段階で添加することができる。

【0047】本発明のコーティング用組成物を基材に塗布する際には、刷毛、ロールコーティー、フローコーター、遠心コーティー、超音波コーティー等を用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着等の塗布方法により、1回塗りで厚さ1～40μm程度、2～3回塗りでは厚さ2～80μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは30～200℃程度の温度で10～60分程度加熱して乾燥することにより、各種の基材に塗膜を形成することができる。本発明のコーティング用組成物を適用しうる基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス等の金属；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガ等の無機建築系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）等のプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミド等のプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラス等を挙げることができる。また、本発明のコーティング用組成物は、劣化塗膜の再塗装にも有用である。これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付け等を目的として、予め表面処理を施すことができる。例えば、金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理等を挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、プラス

(12)

特開平10-183062

ト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理等を挙げることができ、無機塗業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付け等を挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理等を挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理等を挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレン等を挙げができる。

【0048】本発明のコーティング用組成物による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があればプライマーを用い、無機塗業系基材の場合、基材の特性（表面荒さ、含浸性、アルカリ性等）により塗膜の離はい性が異なるため、通常はプライマーを用いる。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラス等の場合は、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。プライマーの種類は特に限定されず、基材とコーティング用組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また顔料等の着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まいクリヤーでもよい。プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンや、本発明における

(A) 成分と (C) 成分とからなる組成物、本発明における (A) 成分と (C) 成分と (G) 成分とからなる組成物等を挙げができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な

試料 : テトラヒドロフランを溶媒として使用し、オルガノシリコンの部分縮合物 1 g またはシリル基含有ビニル系樹脂 0.1 g を、それぞれ 100 cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン : 米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置 : 米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル 150-C ALC/GPC)

カラム : 昭和電工 (株) 製の SHODEX A-80M (長さ 50 cm)

測定温度 : 40°C

流速 : 1 cc/分

保存安定性

硬化促進剤を添加しない組成物を、ポリエチレン製瓶内に、常温で 3 ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視

場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシル基、アルコキシリル基、エーテル結合、エステル結合等を挙げることができる。また、本発明のコーティング用組成物から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢をさらに高めることを目的として、例えば、米国特許第 3,986,997 号明細書、米国特許第 4,027,073 号明細書等に記載されたコロイダルシリカとシリコン樹脂との安定な分散液のようなシリコン樹脂系塗料等からなるクリア層を形成することもできる。

【0049】本発明のコーティング用組成物を基材に適用した形態には、次のようなものがある。

(a) 基材/コーティング用組成物 (クリア、エナメル)

(b) 基材/コーティング用組成物 (エナメル)/コーティング用組成物 (クリア)

(c) 基材/コーティング用組成物 (クリア、エナメル)/他の有機塗料/コーティング用組成物 (クリア)

(注) クリアーは着色成分を含まない組成物、エナメルは着色成分を含む組成物である。

なお、前記 (a) ~ (c) の場合、必要に応じて基材に予めプライマー層を設けることができるのは前述したところである。

【0050】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものでない。実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

M_w および M_n

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

により判定した。ゲル化を生じていないものについては、東京計器 (株) 製の BM 型粘度計による粘度測定を行い、変化率が 20% 以内のものを、“変化なし”とし

た。

硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に従った。

密着性

JIS K5400による基盤目テスト（ます目100個）により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に従った。

耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメータで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観（割れ、はがれ等）を目視により観察した。また、試験前後の塗膜の光沢を測定して、下記基準で評価した。

光沢保持率が90%以上 : ○

光沢保持率が50%~90%未満 : △

光沢保持率が50%未満 : ×

耐アルカリ性①

塗膜上に、濃度1~40%の水酸化ナトリウム水溶液を1cc滴下し、蓋付きシャーレ中で6時間静置後、水洗したのち、塗膜の状態を目視により観察して、塗膜に異常のない水酸化ナトリウム水溶液の最大濃度を求めた。

耐アルカリ性②

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

耐有機溶性品

塗膜上にイソプロピルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。

耐温性

試験片を、温度50°C、湿度95%の環境下に、連続1,000時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を目視により観察した。

耐水性

試験片を、水道水中に常温で60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

耐温水性

無機質基材を用いた試験片を、60°Cの温水中に14日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

親水性

塗膜に、0.05mW/cm² ブラックライト蛍光灯で5時間照射したのち、水の接触角を測定した。

耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック/灯油=1/2（重量比）の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

汚染なし : ○

少し汚染されている : △

汚染が著しい : ×

透明性

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚10μmとなる

ように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

透過率が80%を超える : ○

透過率が60~80% : ○

透過率が60%未満 : △

【0051】参考例1 ((A)成分の調製)

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン30部、イオン交換水25部、0.1規定塩酸0.01部を加えて混合したのち、攪拌下、60°Cで3時間反応させて、固体分濃度44%のオルガノシシラン(1)の部分縮合物からなる(A)成分の溶液を得た。この部分縮合物のMwは1,500であった。

【0052】参考例2 ((C)成分の製造)

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート90部、n-ブチルアクリレート40部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、キシレン130部を加えて混合したのち、攪拌下で80°Cに加温し、この混合物に、アゾビスイソバレノニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下し、さらに80°Cで5時間反応させて、固体分濃度50%の(C)成分の溶液を得た。この(C)成分を、(C-1)成分とする。(C-1)成分は、Mnが12,000であり、ポリマー1分子当たり平均6個のシリル基を含有していた。

【0053】

【実施例】

実施例1

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、酸化チタンの水系ゾル200部（酸化チタン含量40%、水10%、アルコール50%）、カネカゼムラック（固体分濃度50%）100部、ジ-*i*-プロポキシ-エチルアセトアセテートアルミニウム20部、*i*-ブロピルアルコール200部を加えて混合し、攪拌下、60°Cで4時間反応させた。次いで室温まで冷却し、アセチルアセトン20部を後添加して、固体分濃度30%の組成物(I-a)を得た。また、組成物(I-a)を、アルカリ脱脂したアルミニウム板(JIS H4000, A1050P)に、乾燥膜厚20μmになるようにスプレー法により塗布し、150°Cで10分間加熱乾燥して、試験片を作製した。組成物(I-a)の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、それぞれ表1および表2に示す。

【0054】実施例2~5

配合処方および反応条件を表1に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして反応させたのち、室温まで冷却し、後添加の(F)成分と実施例によっては他の添加剤を添加して、固体分濃度30%の組成物(I-b)~(I-e)を調製した。但し、実施例2、実施例3およ

(14)

特開平10-183062

び実施例5の酸化チタンの水系ゾルは酸化チタン含量40%、水10%およびアルコール50%、実施例4の酸化チタンの水系ゾルは酸化チタン含量40%、水8%およびアルコール52%である。また、得られた各組成物を用い実施例1と同様にして、試験片を作製した。各組成物の保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、それぞれ表1および表2に示す。

【0055】実施例6

攪拌器、還流冷却器を備えた反応器に、参考例1で得た(A)成分の溶液100部(固体分)、酸化チタンの水系ゾル200部(酸化チタン含量40%、水10%、アルコール50%)、参考例2で得た(C-1)成分の溶液45部(固体分)、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセテートアルミニウム8部、*i*-プロピルアルコール100部、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル100部を加えて混合し、攪拌下、60°Cで2.5時間反応させたのち、室温まで冷却し、アセチルアセトン20部を後添加して、固体分濃度30%の組成物(I-f)を得た。また、組成物(I-f)を用い実施例1と同様にして、試験片を作製した。組成物(I-f)の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、それぞれ表1および表2に示す。

【0056】実施例7

攪拌器、還流冷却器を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、カネカゼムラック(固体分濃度50%)100部、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセテートアルミニウム20部、*i*-プロピルアルコール100部、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル100部を加えて混合し、これにイオン交換水20を加え、攪拌下、60°Cで4時間反応させた。次いで、室温まで冷却したのち、酸化チタンの溶媒系ゾル200部(酸化チタン含量40%、アルコール60%)およびアセチルアセトン20部を後添加して、固体分濃度30%の組成物(I-g)を得た。また、組成物(I-g)を用い実施例1と同様にして、試験片を作製した。組成物(I-g)の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、それぞれ表1および表2に示す。

【0057】実施例8~9

配合処方および反応条件を表1に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして反応させたのち、室温まで冷却し、後添加の(B)成分と(F)成分を添加して、固体分濃度30%の組成物(I-h)~(I-i)を調製し

た。また、得られた各組成物に、さらにエチルセルロース(増粘剤)、ポリカルボン酸型分散剤およびガラスビーズを添加し、サンドミルで練合して、コンパウンドを得たのち、実施例1と同様にして、試験片を作製した。各組成物の保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、それぞれ表1および表2に示す。

【0058】比較例1~11

配合処方および反応条件を表3に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして反応させたのち、室温まで冷却し、比較例によっては後添加の(F)成分あるいは他の添加剤を添加して、固体分濃度30%の組成物(II-a)~(II-k)を調製した。また、組成物(II-a)~(II-i)はそのまま用い、組成物(II-j)~(II-k)は、さらにエチルセルロース(増粘剤)、ポリカルボン酸型分散剤およびガラスビーズを添加し、サンドミルで練合して、コンパウンドを得たのち、実施例1と同様にして、試験片を作製した。各組成物の保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、それぞれ表3~4および表5に示す。

【0059】実施例10~16

組成物(I-a)~(I-g)に、さらにエチルセルロース(増粘剤)、ポリカルボン酸型分散剤およびガラスビーズを添加したのち、サンドミルにより練合して、コンパウンドを得た。次いで、各コンパウンドにジ-*n*-ブチル錫ジラウレート(硬化促進剤)を2%混合して、コーティング材を得た。また、各コーティング材を、アルカリ脱脂したアルミニウム板(JIS H4000, A1050P)に、乾燥重量で20g/m²塗布したのち、120°Cで10分間加熱乾燥して、試験片を作製した。各コーティング材の保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、表6に示す。

【0060】比較例12~17

組成物(II-a)~(II-f)に、さらにエチルセルロース(増粘剤)、ポリカルボン酸型分散剤およびガラスビーズを添加したのち、サンドミルにより練合して、コンパウンドを得た。得られた各コンパウンドを用い実施例8~14と同様にして、コーティング材の調製および試験片の作製を行った。各コーティング材の保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、表7に示す。

【0061】

【表1】

(15)

特開平10-183062

表1

組成物の名称	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
I-a	I-b	I-c	I-d	I-e	I-f	I-g	I-h	I-i		
(A) 成分 (部)										
メチルトリメトキシシラン	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100
ジメチルジメトキシシラン	50	30	10	—	—	—	—	—	—	—
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
(B) 成分 (部)										
酸化チタン (水系ゾル)	200	200	200	250	200	200	—	—	—	—
(C) 成分 (部、固形分)										
カネカゼムラック (*1)	50	60	—	50	100	20	45	50	50	50
(C-1) の溶液	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D) 成分 (部)										
イオン交換水	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20
i-ブロピルアルコール	200	100	200	100	200	100	100	100	100	100
エチレングリコールモノ-ノ-ブチルエーテル	—	100	—	100	—	100	100	100	100	100
(E) 成分 (部)										
ジ-ブロキシ・エチルアセトアセトアルミニウム	20	—	—	—	—	—	8	20	20	20
トリス (エチルアセトアセトエート) アルミニウム	—	—	10	—	4	—	—	—	—	—
ジ-ブロキシ・ビス (エチルアセトアセトエート) クタニウム	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
トリ-ブロキシ・エチルアセトエート クロニウム	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
反応条件										
温度 (℃)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
時間 (時間)	4	3	5	4	2.5	2.5	4	4	4	4
(B) 成分 (後添加) (部)										
酸化チタン (溶媒系ゾル)	—	—	—	—	—	—	—	200	—	—
酸化チタン (粉体、平均粒子径0.01 μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—
酸化チタン (粉体、平均粒子径0.05 μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70
(F) 成分 (後添加) (部)										
アセチルアセトン	20	—	7	12	10	20	20	—	10	10
アセト酢酸エチル	—	16	—	—	—	—	—	—	10	10
他の添加剤 (後添加) (部)	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—
レベリング剤(CM1000)	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—
レベリング剤(FC129)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
保存安定性	変化なし									

(*1) 錦淵化学工業(株)製

【0062】

【表2】

(16)

特開平10-183062

表2

組成物の名称	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
密着性(倍数/100)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	2H	2H	2H	H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
耐アルカリ性①	5	5	5	10	5	5	5	5	5	5
耐候性										
外観	異常なし									
耐有機薬品性	異常なし									
水の接触角(度)	30	40	25	40	20	30	30	25	30	
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	

【0063】

【表3】

表3

組成物の名称	比較例					
	1	2	3	4	5	6
(A) 成分(部)						
メチルトリメトキシシラン	100	100	100	100	100	100
ジメチルジメトキシシラン	50	170	10	50	60	60
(C) 成分(部、固形分)						
カネカゼムラック(41)	50	—	50	—	—	—
(C-1) の溶度	—	—	350	—	100	100
(D) 成分(部)						
イオン交換水	20	40	20	20	20	20
ト-ブロビルアルコール	100	50	200	50	50	150
エチレンジコールモノ-ト-ブチルエーテル	—	50	—	—	50	—
(E) 成分(部)						
ジ-ト-ブロボキシ-エチルアセトアセテートアルミニウム	20	—	20	20	—	—
リ-ト-ブロボキシ-ビス(アセチルアセテート)チタニウム	—	10	—	—	—	—
トリ-ヨ-ブトキシ-エチルアセテートチタニウム	—	—	—	—	—	60
反応条件						
温度(℃)	60	60	60	60	60	60
時間(時間)	4	6	2	5	4	2
(F) 成分(後添加)(部)						
アセチルアセトン	—	7	40	20	12	40
保存安定性						
	20日後ゲル化	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	10日後ゲル化

(*1) 鎌淵化學工業(株)製

【0064】

【表4】

(17)

特開平10-183062

表 4

組成物の名称	比較例				
	7	8	9	10	11
II-g	II-h	II-i	II-j	II-k	
(A) 成分 (部)					
メチルトリメトキシシラン	100	100	100	100	100
ジメチルジメトキシシラン	50	—	50	50	50
(C) 成分 (部、固形分)	50	—	50	—	50
カネカゼムフック (E1)	50	—	50	—	50
(C-1) の溶液	—	20	—	50	50
(D) 成分 (部)	20	15	20	20	20
イオン交換水	100	50	100	100	100
i-プロピルアルコール	—	—	—	—	—
エチレングリコールモノ- <i>o</i> -ブチルエーテル	—	—	—	—	—
(B) 成分 (部)	20	—	20	20	20
ジ-1-ブロキシ-エチルアセトアセトアルミニウム	—	—	20	—	—
(F) 成分 (部)	—	—	—	—	—
アセチルアセトン	—	—	—	—	—
(G) 成分 (部)	—	—	—	—	20
シリカ (溶剤系ソル)	—	—	—	—	—
反応条件					
温度 (℃)	60	60	60	60	60
時間 (時間)	4	4	4	4	4
(F) 成分 (後添加) (部)	7	10	—	20	20
アセチルアセトン	—	—	—	70	70
他の添加剤 (後添加) (部)	—	—	—	—	—
酸料用酸化チタン	—	—	—	—	—
保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

(*1) 鍾淵化学工業(株)製
【0065】

【表5】

表 5

組成物の名称	比較例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II-a	II-b	II-c	II-d	II-e	II-f	II-g	II-h	II-i	II-j	II-k	
密着性(個数/100)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	9H	4B	BB	3H	H	3H	3H	3H	2H	2H	2H
耐アルカリ性①	5	2	10	2	10	<1	5	1	5	5	5
耐候性	異常なし	光沢低下	光沢低下	異常なし							
外観	異常なし	光沢低下	異常なし								
耐有機溶剤性	異常なし	光沢低下	異常なし								
水の接触角(度)	100	100	90	100	95	95	95	100	100	95	100
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△

【0066】
【表6】

(18)

特開平10-183062

表 6

組成物の名称	実施例						
	10	11	12	13	14	15	16
I-a	I-b	I-c	I-d	I-e	I-f	I-g	
保存安定性	変化なし						
密着性(個数/100)	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	2H	2B	3H	2B	3H	2B	2B
耐アルカリ性②	異常なし						
耐有機溶剤性	異常なし						
耐湿性	異常なし						
耐候性	異常なし						
外観	異常なし						
耐水性	異常なし						
耐温水性	異常なし						
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○
水の接触角(度)	40	45	30	40	30	40	30

表 7

組成物の名称	比較例					
	12	13	14	15	16	17
II-a	II-b	II-c	II-d	II-e	II-f	
保存安定性	10日後ゲル化	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	5日後ゲル化
密着性(個数/100)	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	3H	3B	HB	3H	H	3H
耐アルカリ性②	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	光沢低下
耐有機溶剤性	異常なし	光沢低下	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
外観	異常なし	光沢低下	光沢低下	異常なし	光沢低下	異常なし
耐水性	異常なし	光沢低下	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐温水性	異常なし	光沢低下	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐汚染性	○	×	△	○	△	○
水の接触角(度)	100	100	95	90	95	90

【0067】

【表7】

【0068】実施例17

攪拌器、還流冷却器を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、酸化チタンの溶媒系ゾル100部(酸化チタン含量40%、アルコール60%)、特定シリル基含有エポキシ樹脂(固形分濃度50%)50部、ジーi-ブロボキシ・エチルアセテートアルミニウム20部、トルエン40部を加えて混合し、これにイオン交換水50を加えて、攪拌下、60°Cで4時間反応させた。次いで、室温まで冷却したのち、アセチルアセトン20部を後添加して、固形分濃度30%の組成物(I-j)を得た。また、組成物(I-j)を用い実施例1と同様にして、試験片を作製した。組成物(I-j)の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、それぞれ表8および表9に示す。

【0069】実施例18~19

配合処方および反応条件を表8に示すとおりとした以外は実施例17と同様にして、組成物(I-k)~(I-1)を調製した。また、得られた各組成物を用い実施例1と同様にして、各試験片を作製した。各組成物の保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、それぞれ表8および表9に示す。

【0070】

【表8】

(19)

特開平10-183062

表 8

組成物の名称	実施例		
	17	18	19
I-j	I-k	I-l	
(A) 成分 (部)			
メチルトリメトキシシラン	100	100	100
ジメチルジメトキシシラン	50	50	50
(B) 成分 (部)			
酸化チタン (鉛錫系ソル)	100	100	100
(C) 成分 (部、固形分)			
シラン変性エポキシ樹脂	25	—	—
シラン変性ポリエチル樹脂	—	25	—
シラン変性フッ素樹脂	—	—	25
(D) 成分 (部)			
イオン交換水	30	30	30
トルエン	40	40	40
(E) 成分 (部)			
ジーハーブロキシ・エチルアセトアセ	20	20	20
トアルミニウム			
反応条件			
温度 (°C)	60	60	60
時間 (時間)	4	4	4
(F) 成分 (後添加) (部)			
アセチルアセトン	20	20	20
保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし

【0071】

【表9】

表 9

組成物の名称	実施例		
	17	18	19
I-k	I-l	I-m	
密着性(個数/100)	100	100	100
鉛筆硬度	H	H	H
耐アルカリ性①	5	5	5
耐候性			
外観	異常なし	異常なし	異常なし
耐有機薬品性	異常なし	異常なし	異常なし
水の接触角 (度)	20	20	30
透明性	◎	◎	◎

【0072】

【発明の効果】本発明のコーティング用組成物は、特に保存安定性が優れ、しかも密着性、耐候性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐汚染性等に優れ、しかも硬度の高い塗膜を形成しうるものであり、オルガノシラン系コーティング材として極めて高度の特性バランスを有するものである。